ZUR KENNTNISS

DER

PICOLINSÄURE UND NICOTINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU LEIPZIG

IM MÄRZ 1886

VORGELEGT

VON

EUGEN SEYFFERTH

AUS LEIPZIG.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0067

Durch Einwirkung von 5 Mol. Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 250° gelang es H. Ost[1]), Chlorderivate des Pikolins, das Penta- und Hexachlorpikolin darzustellen.

Die gechlorten Pikoline führte Ost in gechlorte Pikolinsäuren über, indem er dieselben mit Schwefelsäure von 80% erhitzte, und zwar lieferte das Pentachlorpikolin bei dieser Behandlung Dichlorpikolinsäure neben Monochlor-Oxypikolinsäure, das Hexachlorid hingegen nicht Trichlorpikolinsäure, wie ja anfangs zu vermuthen war, sondern Dichlor-Oxypikolinsäure.

Wird die Dichlorpikolinsäure mit rauchender wässriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 155° bis 160° erhitzt, so entsteht die Weidel'sche Pikolinsäure neben der sehr interessanten Hexahydro-Pikolinsäure $C_5H_{10}N.COOH$. Ost vermuthete nun, dass die Pikolinsäure, mit Jodwasserstoffsäure unter gleichen Bedingungen behandelt, dieselbe Hydrosäure gebe.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Ost unternahm ich es, das Verhalten der Pikolinsäure gegen Reductionsmittel zu untersuchen, um eventuell zu derselben Hexahydro-Pikolinsäure zu gelangen.

Die Pikolinsäure wurde aus Pikolin[2]) nach dem von Weidel[3]) angegebenen Verfahren dargestellt und aus dem Kupfersalz isolirt; ihr Schmelzpunkt lag, wie von Weidel

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **27**, 274.

[2]) Bezogen aus der chem. Fabrik in Erkner bei Berlin.

[3]) Weidel, Ber. **12**, 1992.

gefunden, bei 136°. Auch die beiden isomeren Pyridincarbonsäuren, die Nikotinsäure und Isonikotinsäure, wurden hierbei erhalten, die Ausbeute an Säuren bestand vorwiegend in Pikolinsäure, deshalb war das verarbeitete Pikolin fast reines α-Pikolin.

Einwirkung von rauchender Jodwassertoffsäure auf Pikolinsäure.

Pikolinsäure wurde mit etwa dem doppelten Gewicht der berechneten Menge rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr 3 Tage lang im Paraffinbade auf 160°—170° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Pikolinsäure unverändert geblieben, in nur sehr geringen Mengen hatten sich Ammoniak und Pyridinbasen gebildet. Da Pikolinsäure selbst nach Steigern der Temperatur auf 200° sich unverändert vorfand, so wurde der Röhreninhalt auf 250°—270° erhitzt. Bei dieser Temperatur war die Pikolinsäure fast vollständig verschwunden. Ich verfuhr in folgender Weise.

Je 2 Grm. Pikolinsäure wurden im zugeschmolzenen Glasrohr mit 40 Grm. stärkster rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure 3 Tage lang im Paraffinbade auf 250°—270° erhitzt, der Röhreninhalt hierauf mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Jod durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Alsdann wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat weiter destillirt, um die Jodwasserstoffsäure auszufällen, sowie Ammoniak und Pyridinbasen, welche sich in reichlicher Menge gebildet hatten, frei zu machen. Diese destillirten über und wurden in einer Vorlage unter Salzsäure aufgefangen. Man kocht so lange mit Bleioxydhydrat, bis das Destillat keine alkalische Reaction mehr zeigt, filtrirt alsdann vom gebildeten basischen Jodblei und überschüssigen Bleioxydhydrat ab, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdampft die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen, worauf sich beim Erkalten geringe Mengen des salzsauren Salzes der Pikolin-

säure, welche sich der Reduction entzogen haben, in stark glänzenden Prismen ausscheiden. Der restirende dünnflüssige Syrup wird mit Platinchlorid versetzt. Aus der sehr concentrirten hellroth gefärbten Lösung krystallisirt ein orangefarbenes Salz in concentrisch gruppirten, anscheinend hexagonalen Säulen heraus, welches krystallwasserfrei ist und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol besonders schön in zolllangen Nadeln erhalten werden kann. Da das Platinsalz, mit Natronlauge übergossen, einen pyridinartigen Geruch entwickelte, so wurde es, behufs Reinigung der Basis, mit Natronlauge destillirt, das Destillat in das salzsaure und letzteres wieder in das Platinsalz übergeführt.

Nach den Zahlen der Analyse hat das Produkt die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{24}N_2PtCl_6$, es wurde als

salzsaures Piperidinplatinchlorid $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

erkannt. Das Platindoppelsalz der von mir gefundenen Basis erwies sich als identisch mit dem des Piperidins, welches zum Vergleiche dargestellt wurde. Beide lösen sich gleich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisiren aus letzterem Lösungsmittel besonders schön in langen, stark glänzenden Nadeln oder hexagonalen Säulen. Das Platinsalz des synthetischen Piperidins schmolz wie das des aus Pfeffer gewonnenen bei 193° unter Gasentwickelung und Zersetzung.

Die salzsauren Salze krystallisiren in zolllangen, farblosen Nadeln, sind ungemein leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, und entwickeln, mit Natronlauge übergossen, den gleichen Geruch.

Die jodwasserstoffsauren Salze beider Piperidine geben mit Jodwismuth-Jodkaliumlösung rothe Niederschläge, welche aus Alkohol umkrystallisirt in den gleichen zinnoberrothen, metallglänzenden, concentrisch gruppirten Blättchen krystallisiren. Zur Analyse wurde das fein zerriebene Platinsalz über Kalk und Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse:

I. 0,319 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, nichts an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,1067 Grm. Pt.

II. 0,3175 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2426 Grm. CO_2 (entspr. 0,0662 Grm. C) und 0,1245 Grm. H_2O (entspr. 0,0138 Grm. H).

III. 0,3129 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2400 Grm. CO_2 (entspr. 0,0654 Grm. C) und 0,1220 Grm. H_2O (entspr. 0,0135 Grm. H).

IV. 0,4423 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 15° u. 740 Mm. Bar.

Berechnet für $(C_5H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C_{10} = 120	= 20,71 %	20,84 %	20,91 %	—	—
H_{24} = 24	= 4,14 „	4,34 „	4,32 „	—	—
N_2 = 28	= 4,83 „	—	—	5,09 %	—
Cl_6 = 213	= 36,76 „	—	—	—	—
Pt = 194,4	= 33,55 „	—	—	—	33,45 %
579,4	99,99 %				

Was die Ausbeuten an Piperidin anlangt, so wurden bei sorgfältigem Arbeiten aus 10 Grm. Pikolinsäure 3 Grm. reines Piperidinplatinchlorid, entsprechend ca. 9 % an Piperidin, erhalten.

Obgleich Piperidin schon bei 105° siedet und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist, so wurde es doch, nachdem der Röhreninhalt von Jod und Jodwasserstoffsäure befreit, mit überschüssigem Bleioxydhydrat destillirt worden war, nicht im flüchtigen Theile, sondern bei wiederholten Versuchen stets im Destillationsrückstande aufgefunden.

Der Theil der Basen, welcher durch Erhitzen mit Bleioxydhydrat im Wasserdampfstrome sich verflüchtigt hatte und in Salzsäure aufgefangen worden war, wurde zur Reinigung mit Natronlauge nochmals destillirt, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und mit Platinchlorid versetzt, wobei sich eine beträchtliche Menge von Platinsalmiak ausschied. Die Mutterlaugen hiervon auf ein kleines Volumen gebracht, lieferten nach dem Erkalten hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Blättchen und leicht lösliche stark glänzende Prismen, welche Individuen trotz ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser wegen der geringen Quantitäten, in welchen sie sich der Untersuchung darboten, ziemlich schwierig von einander zu trennen sind. Die gelben Blätt-

chen wurden aus viel Wasser umkrystallisirt (Pt = 36,48 %), aus den Mutterlaugen derselben wurde noch ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Platinsalz isolirt. Wegen der geringen Mengen konnte die Zusammensetzung derselben nicht ermittelt werden.

Die rothen Prismen waren krystallwasserfrei und gaben mit Natronlauge übergossen einen pyridinartigen Geruch. Sie wurden als salzsaures

α-Pikolinplatinchlorid $(C_5H_4.CH_3.N.HCl)_2PtCl_4$

erkannt.

Analyse:

0,4056 Grm. lufttrockner Substanz verloren, von 100°—120° erhitzt, nichts an Gewicht und hinterliessen 0,1331 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_4 . CH_3 . N . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 32,65 %	32,81 %

Da sich bei der Reduction der Pikolinsäure mit Jodwasserstoffsäure viel Ammoniak gebildet hatte, so lag die Vermuthung nahe, ob nicht vielleicht der Stickstoff eines Theiles der Pikolinsäure abgespalten worden sei, und auf diese Weise eine stickstofffreie Säure sich gebildet hätte. War die stickstofffreie Säure entstanden, welche Weidel[1]) durch Reduction der Pikolinsäure in alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam dargestellt hat, so musste selbige sich, wenn sie bei der zur Reduction angewandten Temperatur noch beständig ist, als Bleisalz, vermengt mit Jodblei und Bleioxydhydrat, in dem oben erhaltenen Filterrückstand vorfinden, da die Säure ein in Wasser unlösliches Bleisalz liefert. Der erwähnte Filterrückstand wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und zur Trockne verdampft, um die Jodwasserstoffsäure zu verjagen. Der Rückstand enthielt jedoch nur geringe Mengen anorganischer Bestandtheile und keine Spur einer organischen Substanz.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich nun, dass es mir nicht gelungen ist, wie Ost vermuthete[2]), aus der Pikolinsäure durch Reduction mit Jodwassertoffsäure die

[1]) Ber. 12, 2001.

[2]) Journ. f. pr. Chem. (2) 27, 288.

Hexahydro-Pikolinsäure oder eine andere Hydrosäure darzustellen. Bei der Temperatur von 150°—160°, welche Ost anwandte, um die Dichlorpikolinsäure in Hexahydro-Pikolinsäure überzuführen, bleibt die Pikolinsäure unverändert, und bei Anwendung höherer Temperaturen ist die Reduction in anderer Weise, als gehofft, eingetreten.

Bei der Reduction der Pikolinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure laufen gleichzeitig verschiedene Processe neben einander her.

Zunächst tritt eine Reduction der Pikolinsäure in der Weise ein, dass sich Wasserstoff nicht an den Pyridinkern anlagert, sondern das Carboxyl der Säure zu Methyl unter Bildung von α-Pikolin und Wasser reducirt. Einen analogen Verlauf der Reduction beobachtete schon Ost[1]) bei Behandlung seiner gechlorten Pikolinsäuren mit Jodwasserstoff bei 160°, wenn er dem Gemisch etwas gelben Phosphor zusetzte. Alsdann trat nicht nur Ueberführung derselben in Hexahydro-Pikolinsäure ein, sondern gleichzeitig fand eine Reduction zu Monochlorpikolin statt.

Durch die zur Reduction angewandte hohe Temperatur hat sich ein Theil der Pikolinsäure gespalten in Kohlensäure und Pyridin, welch' letzteres nun der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterlag und von derselben zu Piperidin reducirt wurde. Begünstigt war letzterer Process vielleicht dadurch, dass das Pyridin sich im Status nascendi befand und deshalb besonders leicht und vollständig unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff in Piperidin verwandelt wurde, denn Pyridin selbst fand sich bei der Untersuchung nicht vor. Die Reduction des Pyridins mit Zinn und Salzsäure hat schon Koenigs[2]) ausgeführt, ohne jedoch genügendes Material zu einer Analyse gewonnen zu haben. Ladenburg[3]) reducirte das Pyridin in alkoholischer Lösung mit Natrium. Das aus der Pikolinsäure entstehende Pikolin wird jedoch nicht analog dem Pyridin weiter zu Methyl-

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2) **27**, 288.
[2]) Königs, Ber. **14**, 1856.
[3]) Ladenburg, das. **17**, 156.

piperidin reducirt, wenigstens wurde letztere Verbindung bei der Untersuchung nicht angetroffen.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch ferner bei der Reduction der Pikolinsäure unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak Kohlenwasserstoffe sich gebildet haben. Ich glaube eine theilweise Bestätigung obiger Annahme in den sehr schlechten Ausbeuten an Basen aus einer doch verhältnissmässig grossen Menge angewandten Materials — es wurden zur Untersuchung 32 Grm. Pikolinsäure verarbeitet — zu finden, da doch bei der von mir verwandten Methode der Verarbeitung sich nur höhere Kohlenwasserstoffe der Untersuchung entzogen haben könnten — ist es doch kaum anzunehmen, dass der grösste Theil der Pikolinsäure bei der Reduction total zerstört worden sei.

Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Pikolinsäure.

Während die Pikolinsäure von rauchender Jodwasserstoffsäure schwer angegriffen wird und erst bei Anwendung höherer Temperaturen sich verändert, wirkt hingegen Wasserstoff im Status nascendi, erzeugt aus Zinkstaub und Eisessig, rasch und vollständig reducirend ein unter Bildung von Pikolin. Ich löste 5 Grm. Pikolinsäure in einem Kölbchen in Eisessig und versetzte sie mit überschüssigem Zinkstaub. Nach etwa 12stündigem Digeriren auf dem Wasserbade konnte in einer entnommenen filtrirten Probe, aus welcher das aufgelöste Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt war, Pikolinsäure vermittels der für sie so höchst characteristischen Kupferreaction nicht mehr nachgewiesen werden. Versetzt man nämlich nach Weidel eine Pikolinsäure enthaltende Lösung mit essigsaurem Kupfer, so scheidet sich, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, das Kupfersalz in schiefwinkeligen blauen Blättchen und Nadeln aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Ist die Pikolinsäure verschwunden, so trennt man die Flüssigkeit vom überschüssigen Zink, verdünnt mit Wasser und fällt das aufgelöste Zink durch Schwefelwasserstoff aus. Das zinkfreie Filtrat wurde alsdann zur Vertreibung der Essigsäure auf

dem Wasserbade eingedampft, wobei es den Geruch nach Acetamid und Pyridin entwickelt. Der syrupöse, dunkelgefärbte, zähflüssige Rückstand erstarrte nach dem Vermischen mit Salzsäure zu einem Krystallbrei, dessen Lösung in Wasser durch Ausschütteln mit Aether nichts entzogen werden konnte. Die dunkelgefärbte Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle enfärbt und schied nach dem Versetzen mit Platinchlorid und nach längerem Stehen hellrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen ab, welche mit Natronlauge übergossen einen pyridinartigen Geruch entwickelten und nach den Zahlen der Analyse sich als salzsaures α-Pikolinplatinchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser zu erkennen gaben.[1])

Analyse:

I. 0,4784 Grm. verloren, von 100° bis 120° erhitzt, 0,0255 Grm. und hinterliessen nach dem Glühen 0,1475 Grm. Pt.

II. 0,4570 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3884 Grm. CO_2 (entspr. 0,1059 Grm. C) u. 0,1110 Grm. H_2O (entspr. 0,0123 Grm. H).

Berechnet für: $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2$ aq.		Gefunden: I.	II.
C_{12} = 144	= 22,81 %	23,17 %	—
H_{16} = 16	= 2,53 „	2,69 „	—
N_2 = 28	= 4,43 „	—	—
Cl_6 = 213	= 33,73 „	—	—
Pt = 194,4	= 30,79 „	—	30,83 %
$2H_2O$ = 36	= 5,70 „	—	5,33 „
631,4	99,99 %		

Wie aus dem soeben Mitgetheilten hervorgeht, hatte die Reduction der Pikolinsäure mit Zinkstaub und Eisessig auch nicht den gewünschten Erfolg, es resultirte keine Hydropikolinsäure.

Von anderen Versuchen, die Pikolinsäure zu reduciren, sei kurz Folgendes erwähnt:

Zinn und Salzsäure sind auf Pikolinsäure ohne Einwirkung.

Trägt man in eine alkoholische Lösung der Säure unter Abkühlung Natriumstückchen ein, so wird Ammoniak abgespalten, ein grosser Theil der Säure bleibt unverändert.

[1]) Das aus α-Pikolin erhaltene Platinchloriddoppelsalz krystallisirt entweder ohne Wasser oder mit 1 Mol. aq. (Weidel, Ber. 12, 2008). Die Ursache zur Bildung der obigen 2 Mol. aq. enthaltenden Verbindung des α-Pikolins lässt sich bis lang nicht angeben.

Wie Weidel[1]) gezeigt hat, bildet sich beim Erhitzen von Pikolinsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$, während der Stickstoff als Ammoniak entweicht. Der Versuch, Pikolinsäure in schwach salzsaurer, wässriger Lösung durch Natriumamalgam zu reduciren, um so eine stickstoffhaltige wasserstoffreichere Säure zu erhalten, scheiterte, denn auch bei dieser Behandlung wurde der Stickstoff abgespalten, und nach Entfernung des Chlornatriums und Chlorammoniums blieb ein zäher Syrup.

Da es sich nun aus dem bislang Mitgetheilten gezeigt hatte, dass die Versuche der Darstellung der Hexahydro- oder überhaupt einer anderen Hydropikolinsäure durch Reduction aus Pikolinsäure von keinem Erfolge gekrönt waren, so unternahm ich jetzt, zu dem mir gesteckten Ziele auf Umwegen zu kommen. Gelang es mir, gechlorte Pikolinsäuren zu erhalten, so war hierdurch zur Darstellung der Hydropikolinsäuren der nächste Schritt gethan, war doch die Hoffnung eine berechtigte, durch Reduction die gechlorten Säuren in Hydrosäuren überführen zu können.

Leitet man Chlor im Sonnenlichte durch eine Auflösung von Pikolinsäure in Essigsäure oder Eisesig, so bleibt dieselbe unverändert.

Chlorsaures Kali und Salzsäure verwandelten die Pikolinsäure nicht.

Bleisuperoxyd und Salzsäure, mit Pikolinsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, dann auf 180° erhitzt, ergaben keine gechlorten Säuren.

Das gleiche Resultat erhielt ich, als die Säure mit Antimonpentachlorid, im grossen Ueberschuss angewandt, erst auf 170°, hierauf auf 240° erhitzt wurde.

War auch die Anwendung aller oben erwähnten Methoden, die Pikolinsäure zu chloriren, ohne Erfolg, so kam ich doch, wenn auch nicht auf directem Wege, zu gechlorten Pikolinsäuren, indem ich Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure einwirken liess. Ich ging dabei von folgenden theoretischen Betrachtungen aus:

[1]) Weidel, Ber. **12**, 2001.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure.

Durch Behandlung der Pikolinsäure mit Phosphorpentachlorid hoffte ich, wenn auch nicht direct zu gechlorten Pikolinsäuren, so doch zu gechlorten Pikolinen zu gelangen. Die gechlorten Pikoline mussten alsdann, in analoger Weise wie Ost das Hexa- und Pentachlorpikolin, welche Verbindungen er aus Komenaminsäure darstellte, behandelte, durch Kochen mit Schwefelsäure von 80% gechlorte Pikolinsäuren ergeben. Freilich waren, um diesen Uebergang zu bewerkstelligen, gechlorte Pikoline mit mindestens 4 Atomen Chlor erforderlich, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Bei Anwendung eines Moleküls Phosphorpentachlorid wird sich aus der Pikolinsäure ihr Chlorid, mit zwei Molekülen hingegen α-Pikolintrichlorid bilden, indem Chlor nicht nur das Hydroxyl, sondern auch das Sauerstoffatom des Carboxyls ersetzt:

$$C_5H_4N.COOH + 2PCl_5 = C_5H_4N.CCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

Aus diesem Trichlorid wird durch Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure Pikolinsäure regenerirt werden.

Das Tetrachlorid, dessen Bildung erfolgt, wenn 3 Mol. Phosphorpentachlorid von der Pikolinsäure zersetzt werden, enthält ein Chloratom im Pyridinradikale und kann Monochlorpikolinsäure oder Oxypikolinsäure geben.

Um, wenn möglich, die Pikolinsäure in Penta- und Hexachlorpikolin überzuführen, liess ich bei den von mir angestellten, im Folgenden beschriebenen Versuchen 5 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Pikolinsäure einwirken.

Je 1,5 Grm. Pikolinsäure wurden mit 13 Grm. (5 Mol.) PCl_5 unter Zusatz von $POCl_3$ im zugeschmolzenen Glasrohr im Paraffinbade 4 Stunden auf 250°—270° erhitzt. Das $POCl_3$ dient hierbei bloss als Verdünnungsmittel. Die 5 Mol. PCl_5 waren nicht vollständig verschwunden, die Röhren öffneten sich unter geringem Druck. Man trägt den Röhreninhalt unter Abkühlung in Wasser ein, um PCl_3, $POCl_3$ und unverändertes PCl_5 zu zerstören, wobei sich ein schweres

Oel abscheidet, welches in Wasser unlöslich ist, von diesem nicht verändert wird und nach dem Abkühlen erstarrt. Man destillirt nun im Wasserdampfstrome, wobei das Oel als solches leicht übergeht und in der Vorlage, theilweise schon im Kühler, fest wird.

Es besitzt einen an Terpentinöl erinnernden, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren und ist in diesen, sowie in verdünnten Alkalien unlöslich, löst sich jedoch leicht in absolutem und wässrigem Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl, nicht in Wasser. Nach dem Schmelzen bildet es eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Bildung kugelig gruppirter Aggregate zu einer weissen Masse erstarrt.

18 Grm. Pikolinsäure gaben 23 Grm. an gechlorten Pikolinen, ein Theil der Pikolinsäure verharzt bei dem Processe. Von einer Trennung der gechlorten Pikoline wurde Abstand genommen.

Darstellung der gechlorten Säuren. Die Ueberführung der Chlorpikoline in gechlorte Pikolinsäuren geschah durch Kochen von je 10 Grm. desselben mit 20 Ccm. Schwefelsäure von 80%, welches Verfahren ungefähr eine Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Dabei entweicht viel Salzsäure, und das Oel löst sich allmählich. Man nimmt am zweckmässigsten das Erhitzen in einem kleinen mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen vor und sorgt dafür, dass die Schwefelsäure schwach vor dem Sieden erhalten wird. Erwärmt man noch stärker, so verflüchtigt sich ein Theil der Oele und setzt sich in fester Form im Kühler ab oder wird von dem raschen Strome der entweichenden Salzsäure mit fortgerissen, wovon man sich beim Einleiten des Salzsäuregases in Wasser überzeugen kann.

Nachdem die gechlorten Pikoline verschwunden sind, giesst man die schwefelsauren Lösungen in Wasser ein, wobei die gechlorten Säuren, die sich mit verdünnten Mineralsäuren nicht verbinden und in kaltem Wasser schwer löslich sind, ziemlich vollständig als lockere, weisse, krystallinische Masse abgeschieden werden. Man trennt nach vollständigem

Erkalten die abgeschiedene feste Masse vom flüssigen Theil und schüttelt hierauf das weinroth gefärbte, im auffallenden Lichte schwachblau fluorescirende Filtrat mit Aether aus. Das Extrahiren setzt man so lange fort, bis der Aether keine Färbung mehr annimmt, worauf man sämmtliche ätherischen Auszüge vereint und den Aether durch Destillation entfernt. Es resultirt nun eine gelbe krystallische Masse, welche stark sauer reagirt, sich in Aether und kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem und Chloroform auflöst.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether verbleibende stark schwefelsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne verdampft, hierauf fein gepulvert und mit absolutem heissen Alkohol ausgezogen, welch' letzterer jedoch nichts aufnimmt; der Rückstand enthielt keine organische Substanz mehr.

Man erhält im Ganzen einen Theil Säure aus etwa zwei Theilen der verarbeiteten Chloride.

Die Säuren, welche sich nach dem Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser ausgeschieden hatten, wurden nach dem Trocknen mit heissem Chloroform behandelt, in welchem sich der grösste Theil auflöst. Man erschöpft den verbleibenden Rückstand mit dem erwähnten Lösungsmittel, vereint die Auszüge und entfernt das Chloroform durch Destillation, wonach ein Rückstand bleibt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Prismen krystallisirt.

Nach der Analyse näherte sich die Zusammensetzung der Säure einer Monochlorpikolinsäure, jedoch lieferte sie, trotzdem die analysirte Substanz unter dem Mikroskop vollkommen homogen erschien, keine befriedigenden Zahlen; der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde zu niedrig, der Chlorgehalt zu hoch gefunden, welche Fehlerquellen allem Anscheine nach durch die Anwesenheit geringer Mengen einer Dichlorpikolinsäure hervorgerufen wurden. Die Reindarstellung der Säure gelang nur äusserst schwierig. Durch öfteres Umkrystallisiren ihres Kalksalzes und Zersetzen desselben durch Salzsäure wurde der Körper rein erhalten.

Monochlorpikolinsäure $C_5H_3ClN.COOH$

krystallisirt in farblosen, verästelten Nädelchen und Prismen, welche Neigung zu Zwillingsbildung zeigen und krystallwasserfrei sind. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, leicht hingegen in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und in nicht unbeträchtlichen Mengen in Aether. Einer wässrigen Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether die Säure vollständig entzogen werden. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie den Geruch nach Pyridin. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde bei 180° gefunden, bei welcher Temperatur sie sich unter Gasentwickelung zu zersetzen beginnt. Sie verflüchtigt sich beträchtlich bei 100°, auch schon beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwache Rothgelbfärbung.

Analyse:

I. 1,0615 Grm. lufttrockner Substanz verloren über Schwefelsäure nichts an Gewicht; gleiche Zeiten auf 100°—120° erhitzt, die gleiche Menge: 0,0191; 0,0233; 0,0219; 0,0217. Die Säure ist also krystallwasserfrei.

II. 0,3123 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,5224 Grm. CO_2 (entspr. 0,1424 Grm. C) und 0,0765 Grm. H_2O (entspr. 0,0085 Grm. H).

III. 0,1055 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht 0,0972 Grm. AgCl (entspr. 0,0240 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_3ClN.COOH$:	Gefunden:
C = 45,71 %	45,60 %
H = 2,54 „	2,72 „
Cl = 22,54 „	22,75 „

Monochlorpikolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Monochlorpikolinsaurer Kalk $(C_5H_3ClN.COO)_2Ca + H_2O$. erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk, krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 130° entweicht; bei 140° tritt schon Zersetzung des Salzes ein, indem vermuthlich Kohlensäure abgespalten wird. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Analyse:

0,2277 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 130° 0,0105 Grm. H_2O und gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0,0823 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_3ClN.COO)_2Ca + 1$ aq.:	Gefunden:
Ca = 10,78 %	10,62 %
H_2O = 4,85 „	4,61 „

Das Barytsalz, in analoger Weise wie das Kalksalz dargestellt, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welchem es in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt.

Das Silbersalz scheidet sich nach dem Versetzen der Säurelösung in Wasser mit Silbernitrat in voluminösen Flocken aus, welche sich in heissem Wasser auflösen und beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisiren. Es ist in Ammoniak löslich und zersetzt sich beim Kochen mit Salpetersäure unter Abscheidung von Chlorsilber und Cyansilber (?).

Monochloroxypikolinsäure $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Die nach dem Ausziehen des Rohproduktes mit Chloroform zurückbleibende Säure wurde mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt. In dieser löst sie sich sehr schwer auf und geht mit ihr keine Verbindung ein. Nach dem Ausscheiden wurde sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Sie krystallisirt in äusserst voluminösen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln, so dass eine concentrirte Lösung derselben nach dem Erkalten zu einer Gallerte erstarrt; sie konnte auch in blattartig gruppirten Nädelchen erhalten werden. Die Säure ist sehr schwer in kaltem, leichter hingegen in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich, in Aether und Chloroform ist sie unlöslich. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie einen pyridinartigen Geruch. Sie ist krystallwasserfrei, bei 100° nicht flüchtig, schmilzt noch nicht bei 315°, schwärzt sich jedoch bei dieser Temperatur und sublimirt in langen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Analyse:

I. 0,4968 Grm. lufttrockner Substanz verloren, auf 130° erhitzt, nichts an Gewicht.

II. 0,2325 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3569 Grm. CO_2 (entspr. 0,0973 Grm. C) u. 0,0572 Grm. H_2O (entspr. 0,0063 Grm. H).

III. 0,2163 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1810 Grm. AgCl (entspr. 0,0447 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$:	Gefunden:
C = 41,50 %	41,85 %
H = 2,31 „	2,71 „
Cl = 20,46 „	20,66 „

Monochloroxypikolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbrothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Der Theil der Säuren, welcher nach dem Ausscheiden des Rohprodukts den stark schwefelsauren Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Aether entzogen worden war, löste sich leicht und vollständig in Chloroform auf; er wurde als aus Monochlorpikolinsäure bestehend charakterisirt.

Wie aus den Zersetzungsprodukten der gechlorten Pikoline vermittels Schwefelsäure hervorgeht, resultirt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikolinsäure bei 250°—270° ein Gemenge von Tetra- und Pentachlorpikolin, bildeten sich doch bei dem von mir eingehaltenen Verfahren nur die beiden oben beschriebenen Verbindungen und vermuthlich geringe Mengen einer Dichlorpikolinsäure. Die Hauptmenge des Pentachlorpikolins wurde also nicht in Dichlorpikolinsäure, sondern in Monochlor-Oxypikolinsäure übergeführt, indem durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Mitwirkung von Wasser ausser dem Chlor des Trichlormethyls auch Chlor im Pyridinkern durch Hydroxyl ersetzt wurde.

Die von mir gefundene Monochlorpikolinsäure und Monochlor-Oxypikolinsäure sind nicht identisch mit den von Ost dargestellten Verbindungen. Die Monochlorpikolinsäure erhielt derselbe aus der Dichlorsäure durch Erhitzen mit Eisessigjodwasserstoff auf 140°—150°, die Monochlor-Oxypikolinsäure aus dem Pentachlorpikolin. Einerseits ist die von mir

erhaltene Monochlorpikolinsäure krystallwasserfrei, und liegt ihr Schmelzpunkt um 11° höher als der der Ost'schen Säure, andererseits ist die Krystallform, sowie die Löslichkeit des Barytsalzes verschieden von der zum Vergleiche aus der Ost'schen Säure dargestellten Verbindung. Es muss also angenommen werden, dass beide Säuren nicht identische, sondern isomere Monochlorpikolinsäuren, deren ja theoretisch mehrere möglich sind, repräsentiren. Auch die beiden Monochlor-Oxypikolinsäuren unterscheiden sich durch Verschiedenheit der Krystallform und des Schmelzpunktes von einander; auch hier liegen isomere Verbindungen vor.

Um zunächst das Verhältniss genannter Monochlorpikolinsäuren zu einander festzustellen, wurde die von mir erhaltene Säure der Reduktion unterworfen, um so die Bildung von Pikolinsäure, eventuell einer Hexahydropikolinsäure zu bewirken; letztere Verbindung musste alsdann mit der aus der Ost'schen Monochlorpikolinsäure dargestellten Säure identisch sein, denn bestehen auch mehrere isomere Chlorpikolinsäuren, so wird doch wahrscheinlich nur eine Hexahydropikolinsäure existiren.

Reduktion der Monochlorpikolinsäure.

Monochlorpikolinsäure wurde mit rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter geringem Druck. Hierbei ist die gechlorte Säure vollständig verschwunden, Abspaltung von Ammoniak und Pyridinbasen fand nicht statt. Die Verarbeitung des Röhreninhaltes erfolgte in analoger Weise, wie bei der Reduktion der Pikolinsäure mit Jodwasserstoff schon beschrieben worden ist. Die nach Entfernung des Jods und der Jodwasserstoffsäure verbleibende chlorfreie Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, vorher aber Salzsäure zugefügt, um so einer Verflüchtigung der darin enthaltenen Pikolinsäure vorzubeugen. Aus der nach starkem Einengen mit Platinchlorid versetzten Flüssigkeit krystallisirte ein Platinsalz in orangerothen bis braunrothen monoklinen Prismen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser

enthalten, das bei 100° schon entweicht. Dasselbe erwies sich als das Platinsalz der

Pikolinsäure.

Analyse:

0,3392 Grm. des fein zerriebenen lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0184 Grm. an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0955 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_4N.COOH\,HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
$Pt = 28{,}11\,\%$	28,15 %
$2H_2O = 5{,}20\,\%$	5,42 „

Das Salz war identisch mit dem aus Pikolinsäure zum Vergleiche dargestellten. Nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff wurde das salzsaure Salz und aus diesem durch Versetzen mit essigsaurem Kupfer die Kupferverbindung erhalten, welche Körper mit den Pikolinsäureverbindungen vollständige Uebereinstimmung zeigten.

Setzt man der Jodwasserstoffsäure etwas gelben Phosphor zu, so laufen (bei 160°) gleichzeitig zwei Processe neben einander her. Die Chlorpikolinsäure wird in Pikolinsäure verwandelt und aus letzterer Verbindung bildet sich, indem sich die Reduktion auch auf das Carboxyl richtet,

α-Pikolin.

Das Platindoppelsalz von α-Pikolin krystallisirte in Nadeln und Prismen, welche krystallwasserfrei waren.

Analyse:

0,2255 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren von 100°—120° nichts an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen 0,0735 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_5H_4.CH_3.N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
$Pt = 32{,}65\,\%$	32,59 %

Gegen Jodwasserstoffsäure verhält sich meine Chlorpikolinsäure wesentlich anders als die Ost's. Während die letztere bei der Reduktion eine Umwandlung in Hexahydropikolinsäure und Pikolinsäure erleidet und bei Zusatz von gelbem Phosphor nur erstere Säure neben Monochlorpikolin ergab, so wird die von mir dargestellte Monochlorpikolinsäure leicht und vollständig nur zu Pikolinsäure reducirt, bei Zusatz von Phosphor erfolgte neben der Bildung genannter Säure Auftreten von α-Pikolin.

Die oben beschriebene Monochloroxysäure ist durch Jodwasserstoff leichter zerstörbar als die Ost'sche Säure. Nach dem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° öffneten sich die Röhren unter Druck; es wurde die Bildung reichlicher Mengen Ammoniaks constatirt, eine Oxypikolinsäure fand sich nicht vor. Wie es scheint, erfolgte unter Abspaltung des Stickstoffs eine Ueberführung der Säure in Kohlenwasserstoffe oder andere Umsetzungsprodukte.

Lässt man auf reines α-Pikolin Phosphorpentachlorid bei 250° unter Druck einwirken, so erhält man auch gechlorte Pikoline und aus diesen nach Behandeln mit Schwefelsäure von 80% gechlorte Säuren, welche mit den oben beschriebenen aus Pikolinsäure dargestellten identisch sein dürften, und wäre alsdann dieser Weg zur Darstellung grösserer Mengen der Chlorpikolinsäuren der geeignetste.

Es ist mir also nicht gelungen, wie beabsichtigt war, aus der Pikolinsäure dieselben gechlorten Pikoline oder gechlorten Pikolinsäuren oder Hydropikolinsäuren darzustellen, welche Ost aus der Komenaminsäure erhielt; die von mir gefundenen chlorhaltigen Säuren sind mit denen Ost's nicht identisch, sondern isomer und zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Im Phosphorpentachlorid ist ein geeignetes Agens gefunden, Wasserstoff im Pyridinkern durch Chlor zu ersetzen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nikotinsäure.

Das interessante Verhalten der Pikolinsäure gegen Phosphorpentachlorid veranlasste mich, das der mit der Pikolinsäure isomeren Nikotinsäure zu studieren, welche Versuche ein analoges Resultat erwarten liessen. Zur Verwendung kam Nikotinsäure, welche aus dem Oxydationsprodukte des Chinolins, der Chinolinsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° hervorgegangen war[1]) und deren Schmelzpunkt bei 225°—228° gefunden wurde, sowie solche,

[1]) Hoogewerf u. van Dorp, Ber. **16**, 425.

die bei der Darstellung der Pikolinsäure neben den isomeren sich ergeben hatte. Das Erkner'sche Pikolin, welches alle drei isomeren Pikoline enthält, lieferte bei der Oxydation die 3 isomeren Pyridincarbonsäuren, vorwiegend wurde jedoch von mir Pikolinsäure erhalten. Nachdem pikolinsaures Kupfer von den unlöslichen Kupfersalzen durch Auskochen mit Wasser getrennt worden ist, resultirt aus den letzteren nach Entfernen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff ein Gemenge von Nikotinsäure und Isonikotinsäure. Da die Isonikotinsäure in siedendem Alkohol nur sehr schwierig löslich ist, während die Nikotinsäure davon leicht aufgenommen wird, so bleibt sie fast ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit wenig Alkohol auskocht und das Verfahren mit dem vom Alkohol ausgezogenen Antheile öfters wiederholt. Auf diese Weise[1]) gelingt die Trennung beider Säuren.

Nikotinsäure wurde bei den von mir angestellten Versuchen mit Phosphorpentachlorid unter den gleichen Bedingungen behandelt wie Pikolinsäure. Bei 250°—270° wurden die 5 Mol. PCl_5 nicht vollkommen verbraucht. Nach dem Eintragen des Röhreninhaltes in Wasser schied sich ein schweres Oel ab, die Flüssigkeit nimmt hierbei eine violette Färbung an, welche beim Abdestilliren des Oeles im Dampfstrome in eine hellgelbe übergeht. Das durch Destillation erhaltene Oel bleibt bei gewönlicher Temperatur flüssig, es besitzt denselben Geruch wie das aus Pikolinsäure dargestellte. Die Ausbeuten sind wenig befriedigend, da sich das Oel bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, welchem Uebelstande man jedoch durch schnelles Destilliren abhelfen kann. So erhielt ich bei der Destillation im Wasserdampfstrome, ohne dass bei der Operation die das Oel enthaltende Flüssigkeit — ausser vom Wasserdampfe — erwärmt wurde, aus 11 Grm. angewandter Nikotinsäure nur 9 Grm. Oel, während bei rascherem Destilliren aus weiteren 11 Grm. verarbeiteter Säure eine Ausbeute von 17 Grm. erzielt wurde.

Die gechlorten Oele wurden durch Erhitzen mit Schwefel-

[1]) Weidel u. Herzig, Wien. Mon. 1, 41.

säure von 80 % in Carbonsäuren übergeführt, und die schwefelsaure Lösung in Wasser eingetragen. Hierdurch erfolgte die Ausscheidung einer dunkelgrün gefärbten, krystallinischen Masse, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen mit siedendem Chloroform behandelt wurde, das jedoch wenig aufnahm. Nach Verjagen des Chloroforms blieb ein leicht schmelzender und sublimirbarer Körper zurück.

Der vom Chloroform ungelöste Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Er besitzt nach den Zahlen der Analyse die Zusammensetzung einer

Monochlor-Oxynikotinsäure $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Sie krystallisirt in schönen wohl ausgebildeten monoklinen Prismen und Nadeln. Die Säure wird schwer von kaltem, leichter von siedendem Wasser und Alkohol aufgenommen, in Aether und Chloroform ist sie unlöslich. Die Lösung in Wasser besitzt stark saure Reaction und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, in heissem Wasser und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe Fällung. Als starke Säure verbindet sie sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt sie einen pyridinartigen Geruch. Der Schmelzpunkt wurde bei 302° (uncorr.) gefunden. Die Säure ist krystallwasserfrei und bei 100° nicht flüchtig.

Analyse:

I. 0,2525 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° bis 120° nichts an Gewicht.

II. 0,2525 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3880 Grm. CO_2 (entspr. 0,1058 Grm. C) u. 0,0600 Grm. H_2O (entspr. 0,0067 Grm. H)

III. 0,1775 Grm. lieferten, mit Aetzkalk geglüht, 0,1480 AgCl (entspr. 0,0366 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$:	Gefunden:
C = 41,50 %	41,90 %
H = 2,31 „	2,65 „
Cl = 20,46 „	20,62 „

Das Barytsalz, erhalten durch Sättigen der Säure

mit kohlensaurem Baryt, krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, welche zuweilen Zwillingsbildungen wie Arragonit zeigen. Es ist schwer in kaltem, leichter hingegen in heissem Wasser löslich.

Durch Behandeln der Monochlor-Oxynikotinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160°—170° gelang es mir nicht, eine chlorfreie Säure darzustellen, es begann Abspaltung von Ammoniak, ein Theil der Säure fand sich unverändert vor.

Der der Monochlor-Oxynikotinsäure durch Chloroform entzogene Körper wurde, da er leicht flüchtig ist, durch Sublimation gereinigt. Nach der Analyse scheint er ein Trichlorpyridin zu sein.

Trichlorpyridin (?) $C_5H_2Cl_3N$.

Das Produkt ist leicht flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen scharfen, den gechlorten Pikolinen ähnlichen aromatischen Geruch und sublimirt in langen, farblosen, an den Enden zugespitzten Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Der Körper schmilzt bei 64°—65°, ist stickstoffhaltig und schon bei Zimmertemperatur flüchtig; seine Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch.

Analyse:

I. 0,1786 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2180 Grm. CO_2 (entspr. 0,0594 Grm. C) und 0,0245 Grm. H_2O (entspr. 0,0027 Grm. H).

II. 0,1443 Grm. lieferten, mit Aetzkalk geglüht, 0,3418 Grm. AgCl (entspr. 0,0845 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2Cl_3N$:	Gefunden:
C = 32,87 %	33,26 %
H = 1,09 „	1,51 „
Cl = 58,35 „	58,56 „

Weitere Versuche mit dem Körper anzustellen, fehlte das Material.

Die analysirte Substanz könnte nach der Analyse auch bestehen aus einem Gemenge von Tetrachlorpikolin (C = 31,16 %; H = 1,29 %; Cl = 61,47 %) und Trichlorpikolin (C = 36,64 %; H = 2,03 %; Cl = 54,19 %), jedoch

glaube ich, dass die vermuthete Zusammensetzung eines Trichlorpyridins mehr Wahrscheinlichkeit hat, und zwar aus folgenden Gründen.

Die Pikolinsäuren spalten sich bei höherer Temperatur leicht in Pyridin und Kohlensäure, und wir haben gesehen, dass bei der Behandlung der α-Säure mit Jodwasserstoff gerade diese leichte Zersetzbarkeit zur Bildung von Piperidin die Veranlassung gab. Bei dem Chlorirungsprocess der Nikotinsäure mit PCl_5 wäre alsdann das auftretende Pyridin dem chlorirenden Agens unterlegen. Ferner gäbe die Bildung von Chlorpyridinen einen guten Schlüssel bei der Lösung der Frage über den Verbleib der Oele nach der Behandlung derselben mit Schwefelsäure, denn die Ausbeuten an gechlorten Säuren sind ungemein schlechte. Andererseits ist es nicht wahrscheinlich, dass das Tetrachlor- und Trichlorpikolin nach einstündigem Kochen mit Schwefelsäure von 80% sich noch unverändert vorfinden, also ihr Trichlormethyl der Einwirkung der Säure so hartnäckig widersteht.

Dichlornikotinsäure $C_5H_2Cl_2NCOOH$.

Die weinroth gefärbten schwefelsauren Mutterlaugen und der vom abgeschiedenen Harze abfiltrirte stark phosphorsaure und salzsaure Destillationsrückstand aus der Retorte wurden mit Aether ausgeschüttelt. Es scheiden sich nach Entfernen des Aethers bei Wasserbadtemperatur rothgelb gefärbte Oele ab, welche nach dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse erstarren. Da beide Produkte ein analoges Verhalten zeigten, wurden sie vereint. Mit siedendem Chloroform behandelt, löst sich der Körper leicht und vollständig auf; nach Verjagen des Lösungsmittels wurde versucht, denselben aus Wasser umzukrystallisiren. Lässt man die wässrige Lösung erkalten, so scheidet sich die Säure in Oeltröpfchen als Emulsion aus, welche, zu grösseren Tropfen sich vereinigend, baldigst erstarrren. Die Säure wurde erst aus Chloroform, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt und jetzt, ohne dass die Flüssigkeit von Oel sich trübte, in zu Warzen gruppirten, feinen, weisen Nädelchen vom Schmelz-

punkt 138° erhalten. Da der Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisiren der Substanz aus Wasser constant blieb, wurde die Säure der Analyse unterworfen, welche jedoch keine befriedigenden Zahlen lieferte. Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht von der Gegenwart geringer Mengen einer Monochlorsäure her. Da die Salze (Ba, Ca, Na) nicht krystallisiren und in Wasser leicht löslich sind, so wurde die Säure in den Aethyläther übergeführt.

Dichlornikotinsaurer Aethyläther
$C_5H_2Cl_2N . COOC_2H_5$

wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Er ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung in Folge seines niedrigen Schmelzpunktes als schweres Oel ab, welches nach dem Erkalten zu prismatischen, an den Enden zugespitzten und zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln erstarrt. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der Aethyläther beim Verdunsten unter dem Exsiccator direct in krystallinischer Form ab. Er schmilzt bei 50° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche einen angenehmen ätherischen, an Anisöl erinnernden, erfrischenden Geruch besitzt. In Wasser sehr schwer löslich, löst er sich jedoch leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Zur Analyse wurde der Aether über Schwefelsäure und Kalk bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Analyse:

I. 0,2223 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3583 Grm. CO_2 (entspr. 0,0977 Grm. C) und 0,0675 Grm. H_2O (entspr. 0,0075 Grm. H).

II. 0,0996 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1296 Grm. AgCl (entspr. 0,0320 Grm. Cl).

Berechnet für $C_5H_2Cl_2N . COOC_2H_5$:	Gefunden:
C = 43,63 %	43,94 %
H = 3,18 „	3,37 „
Cl = 32,27 „	32,12 „

Es fehlte leider an Material, diese gechlorten Nikotinsäuren der Reduction zu unterwerfen, um Hydropyridincarbonsäuren zu erhalten.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Universitätslaboratorium zu Leipzig begonnen und im chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Hannover vollendet. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ost in Hannover sage ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank für das rege Interesse an meiner Arbeit und die mir freundlichst ertheilten Rathschläge. Es sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. v. Meyer in Leipzig sowie Herrn Prof. Dr. Kraut in Hannover für das mir erwiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

VITA.

Ich, Eugen Karl Bruno Seyfferth, Sohn des Kaufmanns und Stadtraths Louis Seyfferth, wurde am 29. August 1862 zu Leipzig geboren. Vorgebildet auf der ersten Bürgerschule zu Leipzig, wurde ich Ostern 1874 in die Realschule erster Ordnung daselbst aufgenommen und widmete mich nach bestandener Maturitätsprüfung von Ostern 1881 bis Ostern 1886 dem Studium der Chemie. In Leipzig hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Carstanjen, Credner, Drechsel, Hankel, Hofmann, Kolbe, Leuckart, von Meyer, Rauber, Roscher, Schenk, Stohmann, G. Wiedemann, E. Wiedemann, Wundt, Zirkel, Zöllner und arbeitete in den Laboratorien der Herren Prof. Dr. Drechsel, Geh. Hofrath Prof. Dr. Kolbe und Geh. Bergrath Prof. Dr. Zirkel. Vom Oktober 1884 ab setzte ich meine Studien in Hannover an der königl. Technischen Hochschule fort, hörte dort die Vorlesungen des Herrn Geh. Rg. Raths Prof. Dr. Rühlmann und arbeitete im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Kraut unter Anleitung des Herrn Prof. Dr. Ost.